

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 318 423
A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 88710048.5

(22) Anmeldetag: 22.11.88

(51) Int. Cl. 4: C 07 D 239/26

C 07 D 239/32,
C 07 D 237/10,
C 07 D 317/10,
C 07 D 303/48,
C 07 D 213/30,
C 07 D 285/12, C 09 K 19/34

(30) Priorität: 25.11.87 DE 3739884

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.05.89 Patentblatt 89/22

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80 (DE)

(72) Erfinder: De Meijere, Armin, Prof. Dr.
Vor den Hockenkuhlen 28
D-2105 Seevetal (DE)

Dübal, Hans-Rolf, Dr.
Heuhohlweg 6
D-6240 Königstein/Taunus (DE)

Escher, Claus, Dr.
Amselweg 3
D-6109 Mühltal (DE)

Hemmerling, Wolfgang, Dr.
Billtalstrasse 32
D-6231 Sulzbach (Taunus) (DE)

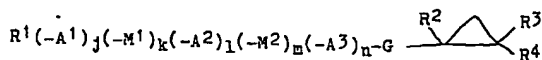
Müller, Ingrid, Dr.
Am Pfingstbrunnen 1
D-6238 Hofheim am Taunus (DE)

Ohlendorf, Dieter, Dr.
Am Kühlen Grund 4
D-6237 Liederbach (DE)

Wingen, Rainer, Dr.
Rotkäppchenweg 10
D-6234 Hattersheim am Main (DE)

(54) Flüssigkristalline Cyclopropyl-alkyl- oder -alkenyl-Heterocyclen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in flüssig-kristallinen Mischungen.

(57) Die neuen Cyclopropylalkyl- oder alkenyl-Heterocyclen der allgemeinen Formel



sind flüssigkristallin. Dabei bedeuten die Symbole A¹, A², A³ aromatische oder heteroaromatische Molekülbausteine wie 1,4-Phenylen oder Pyrimidin-2,5-diyl, die über eine Einfachbindung (bei k, m = Null) oder über funktionelle Gruppen M¹, M² wie CO-O oder CH₂-O verknüpft sind; j, k, l, m, n sind Null oder 1 (j+l+n = 2 oder 3). Die Reste R², R³, R⁴ sind H oder Alkyl/Alkenyl, R¹ ist Alkyl/Alkenyl oder einer der von der LC-Chemie her bekannten Substituenten wie ein α-Halogenalkansäurerest. Außerdem muß mindestens einer der Bausteine A¹, A², A³ heteroaromatisch sein und G bedeutet Alkylen oder Alkenylen.

EP 0 318 423 A2

Beschreibung

Flüssigkristalline Cyclopropylalkyl- oder -alkenyl-Heterocyclen, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung in flüssigkristallinen Mischungen

Die ungewöhnliche Kombination von anisotropem und fluidem Verhalten der Flüssigkristalle hat zu ihrer Verwendung in einer Vielzahl von elektro-optischen Schalt- und Anzeigevorrichtungen geführt. Dabei können ihre elektrischen, magnetischen, elastischen und/oder thermischen Eigenschaften zu Orientierungsänderungen benutzt werden. Optische Effekte lassen sich dann beispielsweise mit Hilfe der Doppelbrechung, der Einlagerung dichroitisch absorbierender Farbstoffmoleküle ("guest-host mode") oder der Lichtstreuung erzielen.

Zur Erfüllung der ständig steigenden Praxisanforderungen auf den verschiedenen Anwendungsgebieten besteht laufend ein Bedarf an neuen verbesserten Flüssigkristall("liquid crystal")-Mischungen und somit auch an einer Vielzahl mesogener Verbindungen unterschiedlichster Struktur. Dies gilt sowohl für die Gebiete, bei denen nematische LC-Phasen (z. B. TN = "twisted nematic", STN = "supertwisted nematic", SBE = "supertwisted birefringence effect", ECB = "electrically controlled birefringence") verwendet werden, als auch für solche mit smektrischen LC-Phasen (z. B. ferroelektrische, elektrokline).

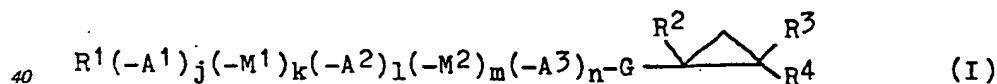
Viele der für LC-Mischungen geeigneten Verbindungen lassen sich durch ein Aufbauprinzip (Bauschema) beschreiben [siehe z. B. J. Am. Chem. Soc. 108, 4736 (1986), Struktur I; Science 231, 350 (1986), Fig. 1 A; J. Am. Chem. Soc. 108, 5210 (1986), Fig. 3], bei dem Kerne aus cyclischen Verbindungen - Aromaten, Heteroaromaten, aber auch gesättigte Ringsysteme - mit geradkettigen oder in der Kette durch kleine Gruppen (z. B. Methyl, Chlor) substituierten und somit verzweigten Alkylseitenketten verknüpft sind.

Verbindungen, die eine terminal-cyclopropyl-substituierte Alkylkette als Teilstrukturelement aufweisen, sind z. B. aus den US-A 3 948 961, 3 966 969 und 4 014 922 (Henrick et al.) bekannt. Die Verbindungen sollen als Insektizide geeignet sein, über flüssigkristallines Verhalten wird nicht berichtet. Die in diesen Veröffentlichungen aufgeführten Verbindungen unterscheiden sich von den nachfolgend definierten insbesondere dadurch, daß sie mit dem Molekülrest immer über eine Esterfunktion verknüpft sind und in diesem Molekülrest zwar aromatische, aber keine heteroaromatischen Ringsysteme aufweisen.

In der EP-A 0 224 129 werden 2,2-Dimethylcyclopropan-Derivate beschrieben, die optisch-aktiv sind und über eine -CO-O-CH₂-, -O-CO- oder -CH₂-Brücke (am rechten Ende des jeweiligen Brückenglieds befindet sich der Cyclopropylring) mit einem der bekannten mesogenen Reste verbunden sind. Diese Verbindungen sollen als Komponenten für ferroelektrische LC-Mischungen (spontane Polarisierung bis zu 11 nC/cm²) geeignet sein.

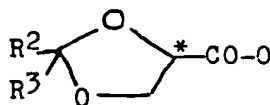
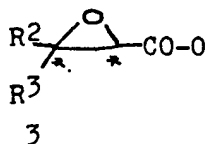
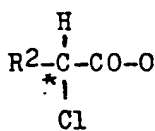
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, neue mesogene Verbindungen zur Verfügung zu stellen, die mit vielen anderen Komponenten zu unterschiedlichsten LC-Mischungen kombiniert werden können. Die nachstehend definierten Verbindungen lösen diese Aufgabe:

Flüssigkristalline Cyclopropylalkyl- oder -alkenyl-Heterocyclen der allgemeinen Formel (I)

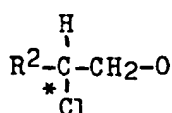
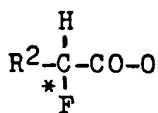
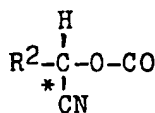


in der bedeuten:

R¹ geradkettiges oder verzweigtes (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) Alkyl oder Alkenyl mit 2 bis 16-C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht-benachbarte -CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O- ersetzt sein können und wobei auch H durch F ersetzt sein kann, oder einer der nachfolgenden Reste

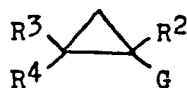
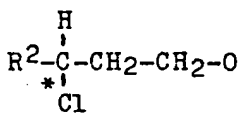


5



10

15



20

A¹, A², A³ gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen, Pyrazin-2,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl

25

M¹, M² gleich oder verschieden CO-O, O-CO, CO-S, S-CO, CH₂-O, O-CH₂

G geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen oder Alkenylen mit 2 bis 16 C-Atomen, bei dem auch eine oder zwei nicht-benachbarte -CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -O-CH-, -CO-O-, -S-CO- oder -CO-S- ersetzt sein können

30

R², R³, R⁴ H oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 16 oder Alkenyl mit 2 bis 16 C-Atomen, bei dem auch eine -CH₂-Gruppe durch -O-, -CO-O- oder -O-CO- ersetzt sein kann

j, k, l, m, n Null oder 1

mit folgenden Maßgaben: a) j + l + n = 2 oder 3, b) eine der Gruppierungen A¹, A², A³ ist nicht 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen, und c) wenn R² = H sind R³ und R⁴ nicht gleichzeitig CH₃ und G ist nicht CO-O-CH₂, O-CO oder OCH₂.

35

Bevorzugt sind solche Verbindungen, bei denen in der allgemeinen Formel (I) die Gruppierung (-A¹)_j(-M¹)_k(-A²)_l(-M²)_m(-A³)_n bedeutet:

40

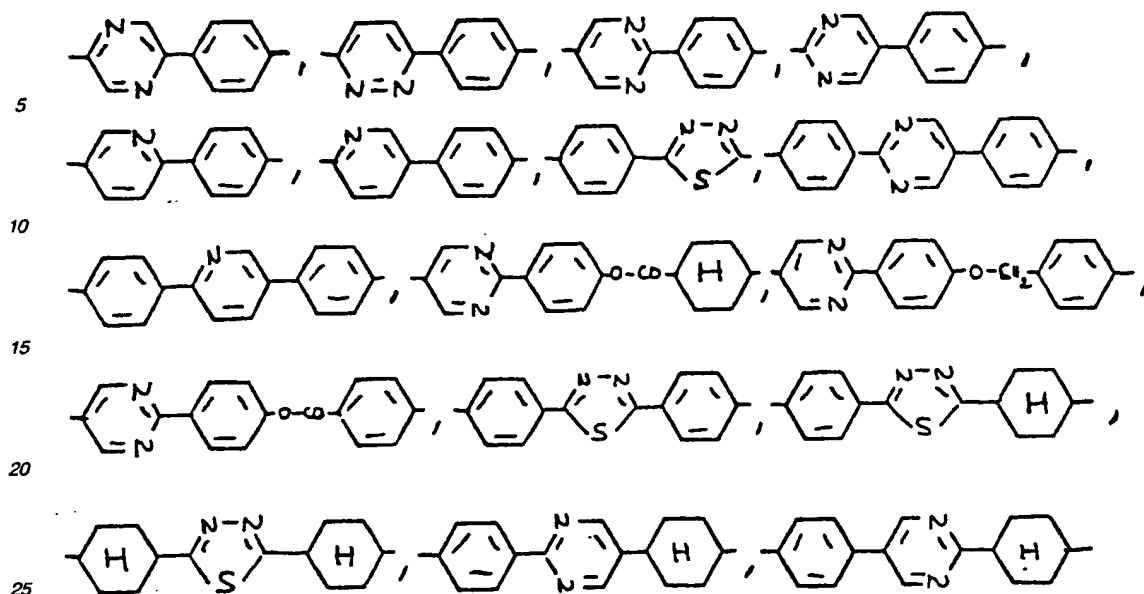
45

50

55

60

65



30 Die neuen Cyclopropylalkyl- oder -alkenyl-Heterocyclen sind chemisch, photochemisch und thermisch stabil und verfügen über eine gute Mischungskompatibilität. Im Vergleich zu den entsprechenden n-Alkyl-Homologen besitzen sie oftmals einen niedrigeren Wert für die optische Anisotropie Δn und führen in Mischungen häufig zu niedrigeren Schmelzpunkten.

35 Eine weitere Lösung der gestellten Aufgabe ist eine Flüssigkristall-Mischung mit einem Gehalt an mindestens einer flüssigkristallinen Verbindung, die als flüssigkristalline Verbindung mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (I) enthält.

40 Die Flüssigkristall-Mischungen bestehen aus 2 bis 20, vorzugsweise 2 bis 15 Komponenten, darunter mindestens einer der erfindungsgemäß beanspruchten Verbindungen. Die anderen Bestandteile werden vorzugsweise ausgewählt aus den bekannten Verbindungen mit nematischen, cholesterischen und/oder geneigt-smektischen Phasen, dazu gehören beispielsweise Schiffsche Basen, Biphenyle, Terphenyle, Phenylcyclohexane, Cyclohexylbiphenyle, Pyrimidine, Zimtsäureester, Cholesterinester, verschieden überbrückte, terminal-polare mehrkernige Ester von p-Alkylbenzoesäuren. Im allgemeinen liegen die im Handel erhältlichen Flüssigkristall-Mischungen bereits vor der Zugabe der erfindungsgemäßen Verbindung(en) als Gemische verschiedenster Komponenten vor, von denen mindestens eine mesogen ist, d. h. als Verbindung, 45 in derivatisierter Form oder im Gemisch mit bestimmten Cokomponenten eine Flüssigkristall-Phase zeigt [= mindestens eine enantiotrope (Klärtemperatur > Schmelztemperatur) der monotrope (Klärtemperatur < Schmelztemperatur) Mesophasenbildung erwarten läßt].

50 Von der oder den erfindungsgemäßen Verbindung(en) enthalten die Flüssigkristall-Mischungen im allgemeinen 0,01 bis 70 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 50 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Heterocyclen können nach an sich bekannten Standardreaktionen aus mesogenen monofunktionell-reaktionsfähigen Grundkörpern durch Verknüpfung mit ebenfalls monofunktionell-reaktionsfähigen Cyclopropylalkyl-Verbindungen hergestellt werden, wobei die Synthese beider Komponenten als bekannt vorausgesetzt werden kann.

55 So können beispielsweise mesogene Hydroxy- oder Mercapto-Verbindungen mit Cyclopropyl-alkanolen in Anwesenheit von Triphenylphosphin/Azodicarbonsäurediester (Mitsunobu-Reaktion, z. B. in J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1975, 461) verknüpft werden. Es können auch die separat oder intermediär erzeugten Alkali- oder Erdalkalisalze dieser mesogenen Hydroxy- oder Mercapto-Verbindungen mit Halogen-, Toluolsulfonyloxy- oder Methylsulfonyloxy-cyclopropylalkyl-Verbindungen umgesetzt werden (Williamson-Reaktion, z. B. in Patai, The Chemistry of the Ether Linkage, Interscience Publishers, New York 1967, S. 446 - 468).

60 Es können aber auch mesogene Carbonsäuren mit Cyclopropylalkanolen unter Kondensationsbedingungen (z. B. in March, Advanced Organic Chemistry, 2nd Ed., Mc. Graw-Hill Kogakuska Ltd., Tokyo 1977, S. 363 - 365) umgesetzt werden. In gleicher Weise ist dies auch mit mesogenen Hydroxy- oder Mercapto-Verbindungen und Cyclopropyl-alkansäuren möglich.

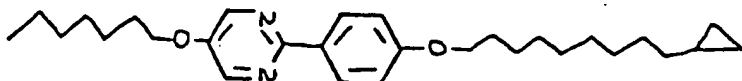
65 Die zur Verknüpfung erforderlichen Cyclopropylalkyl-Verbindungen werden nach Standardmethoden hergestellt, es wird dazu auf die vorstehend erwähnten Veröffentlichungen (US-A) von Henrick et al verwiesen.

In den nachfolgenden Beispielen verhalten sich Gew.-Teile zu Vol.-Teilen wie kg zu 1.

Beispiel 1

5-Heptyloxy-2-[4-(9-cyclopropyl-nonyl)oxy-phenyl]pyrimidin

5



10

Zur Lösung von 0,52 Vol.-Teilen Diethylazodicarboxylat und 0,85 Gew.-Teilen Triphenylphosphin in 20 Vol.-Teilen Tetrahydrofuran werden 0,5 Gew.-Teile 9-Cyclopropyl nonanol und 0,95 Gew.-Teile 4-(5-Heptyloxy-pyrimidin-2-yl)phenol gegeben. Nach einer Reaktionszeit von 24 h wird das Lösemittel abdestilliert und der Rückstand chromatographisch ($\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2$) gereinigt. Nach Umkristallisation aus 2-Propanol werden 0,52 Gew.-Teile farblose Kristalle erhalten.
Phasenfolge: K 56,4 S_c 71,3 S_A 83,4 N 85,1 I

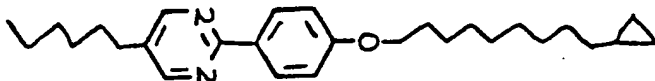
15

20

Beispiel 2

5-Hexyl-2-[4-(9-cyclopropyl-nonyl)oxy-phenyl]pyrimidin

25



30

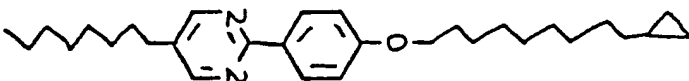
Die nachfolgenden Synthesen werden nach den Angaben des Beispiels 1 mit entsprechender Mengenanpassung durchgeführt.
Phasenfolge: K 44 N 53 I

35

Beispiel 3

5-Octyl-2-[4-(9-cyclopropyl-nonyl)oxy-phenyl]pyrimidin

40



45

Phasenfolge: K 41,3 S_c 51 S_A 57,6 N 60,2 I
n_{||} 1,616 n_⊥ 1,486 Δn = 0,13 (bei 45°C, 589 nm)

50

Meßmethode:

Eine wichtige Kenngröße für die Güte des Kontrastes eines LC-Displays ist die optische Doppelbrechung $\Delta n = n_{||} - n_{\perp}$. $n_{||}$ bzw. n_{\perp} sind die Brechungsindizes für parallel bzw. senkrecht zum Direktor n polarisiertes Licht. Beide Brechungsindizes sind temperatur- und wellenlängenabhängig mit dem Abbé-Refraktometer bestimmbar.

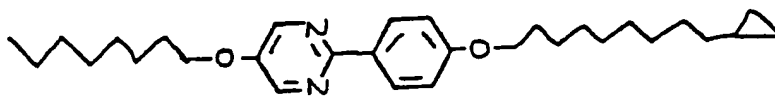
55

Beispiel 4

5-Octyloxy-2-[4-(9-cyclopropyl-nonyl)oxy-phenyl]pyrimidin

60

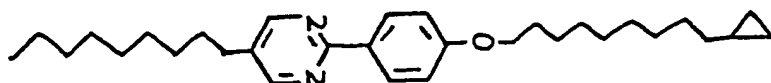
65



Phasenfolge: K 69,2 S_c 75,8 S_A 90,2 I

Beispiel 5

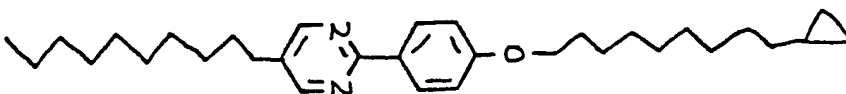
5-Nonyl-2-[4-(9-cyclopropyl-nonyl)oxy-phenyl]pyrimidin



Phasenfolge: K 52,8 S_c 56,8 S_A 67,2 I

Beispiel 6

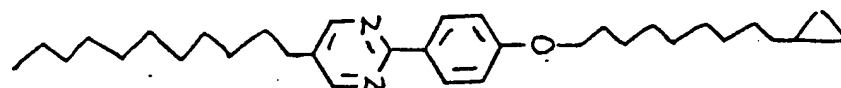
5-Decyl-2-[4-(9-cyclopropyl-nonyl)oxy-phenyl]pyrimidin



Phasenfolge: K 44 S_c 64,9 S_A 67,7 I

Beispiel 7

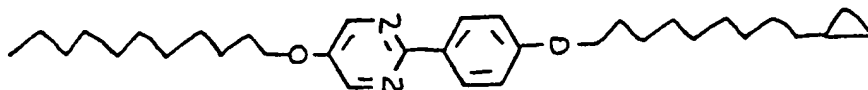
5-Undecyloxy-2-[4-(9-cyclopropyl-nonyl)oxy-phenyl]pyrimidin



Phasenfolge: K 48 S_c 70,2 S_A 71,8 I

Beispiel 8

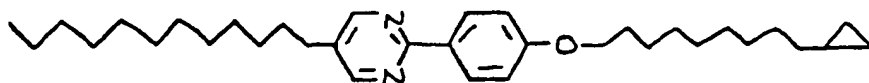
5-Undecyloxy-2-[4-(9-cyclopropyl-nonyl)oxy-phenyl]pyrimidin



Phasenfolge: K 68 S_c 95 I

Beispiel 9

5-Dodecyl-2-[4-(9-cyclopropyl-nonyl)oxy-phenyl]pyrimidin



5

Phasenfolge: K 52 S_c 72,3 I

Beispiel 10

2-Decylthio-5-[4-(9-cyclopropyl-nonyl)oxy-phenyl]pyrimidin

10



15

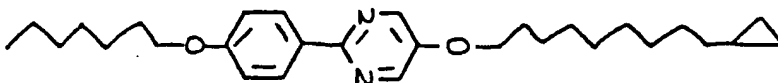
Phasenfolge: K 67,5 [38 S₂ 57 S_c 65] I

20

Beispiel 11

5-(9-Cyclopropyl-nonyl)oxy-2-(4-heptyloxy-phenyl)pyrimidin

25



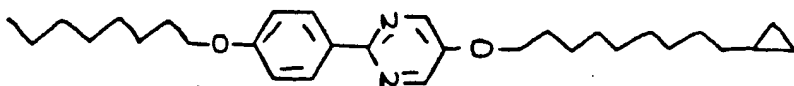
30

Phasenfolge: K 64,7 S_c 91 I

Beispiel 12

5-(9-Cyclopropyl-nonyl)oxy-2-(4-octyloxy-phenyl)pyrimidin

35



40

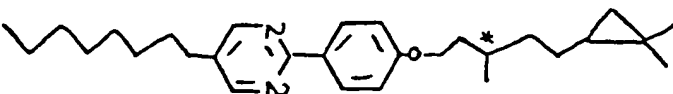
Phasenfolge: K 63,7 S_c 93,2 I

45

Beispiel 13

5-Octyl-2-[4- <5-((3S)-2,2-dimethylcyclopropyl)-3-methylpentyl> oxy-phenyl]pyrimidin

50



55

Phasenfolge: K [-21,5 S_A 16] 18,5 I
[α]_D²⁵ : -5,2 (c = 5, CH₂Cl₂)

60

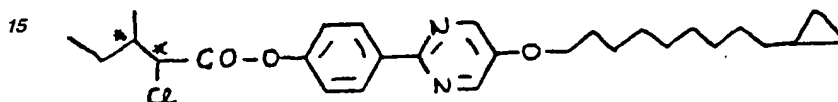
65

Meßmethode:

Versetzt man ein (nicht-chirales) Lösemittel mit einer kleinen Menge einer chiralen Verbindung, so wird die Ebene des linear polarisierten Lichts um den (charakteristischen) Winkel α gedreht; dieser Winkel wird wie folgt angegeben: $[\alpha]_D^T$ ($c=x$, LM), wobei die Symbole folgende Bedeutung haben : x = Konzentration der Lösung in g/l, LM = Lösemittel, $D = 589 \text{ nm}$ (NaD-Linie), T = Temperatur der Lösung. Der Drehwinkel wird in einem Polarimeter nach 10 cm Durchgang des Lichts bestimmt.

Beispiel 14

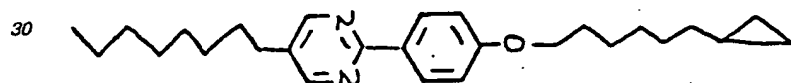
(2S,3S)-4-[5-(9-Cyclopropyl-nonyl)oxy-pyrimidin-2-yl]phenyl-2-chlor-3-methyl-pentansäureester



Phasenfolge: K [38 S_c 40 S_A 44,3] 48,5 l
 $[\alpha]_D^{25} = -2,0$ ($c = 4$, CH₂Cl₂)

Beispiel 15

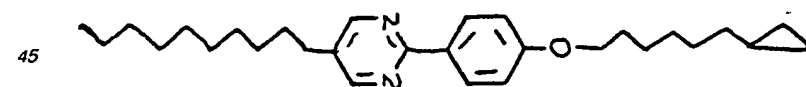
5-Octyl-2-[4-(6-cyclopropyl-hexyl)oxy-phenyl]pyrimidin



Phasenfolge: K 39 S_c 46 S_A 50 N 59,5 l

Beispiel 16

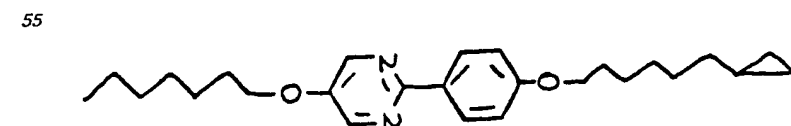
5-Decyl-2-[4-(6-cyclopropyl-hexyl)oxy-phenyl]pyrimidin



Phasenfolge: K 42 S_c 60 S_A 65 l

Beispiel 17

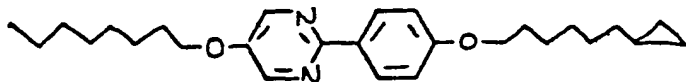
5-Heptyloxy-2-[4-(6-cyclopropyl-hexyl)oxy-phenyl]pyrimidin



Phasenfolge: K 54 S_c 72 S_A 78 N 88 l

Beispiel 18

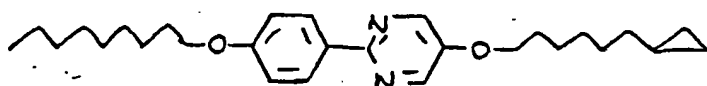
5-Octyloxy-2-[4-(6-cyclopropyl-hexyl)oxy-phenyl]pyrimidin



hat S_c/S_A -Übergang bei 81, S_A/N -Übergang bei 89 und Klärpunkt bei 92°C.

Beispiel 19

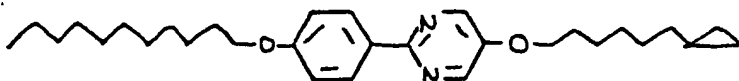
5-(6-Cyclopropyl-hexyl)oxy-2-(4-nonyloxy-phenyl)pyrimidin



Phasenfolge: K 56,5 S_c 79 S_A 85 N 89,5 I

Beispiel 20

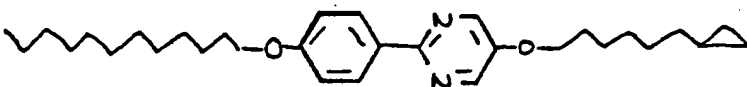
5-(6-Cyclopropyl-hexyl)oxy-2-(4-undecyloxy-phenyl)pyrimidin



Phasenfolge: K 57,5 S_c 76,5 S_A 86,7 N 87 I

Beispiel 21

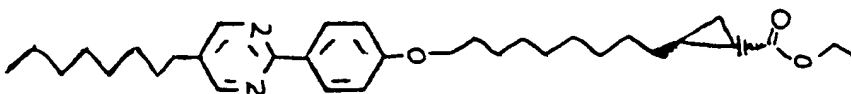
5-(6-Cyclopropyl-hexyl)oxy-2-(4-dodecyloxy-phenyl)pyrimidin



Phasenfolge: K 61 S_c 7 S_A 87 I

Beispiel 22

trans-2-<9-[4-(5-Octyl-pyrimidin-2-yl)phenoxy]nonyl> cyclopropanecarbonsäureethylester



Phasenfolge: K [11 S_c 36 S_A] 38 I

Beispiel 23

5 5-Octyl-2-[4-(7-cyclopropyl-heptyl)oxy-phenyl]pyrimidin



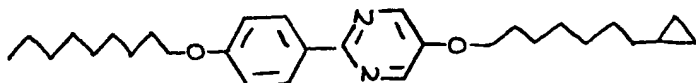
Phasenfolge: K 33 S_c 45,5 S_A 54,6 N 58,4 I

15

Beispiel 24

5-(7-Cyclopropyl-heptyl)oxy-2-(4-nonyloxy-phenyl)pyrimidin

20



25

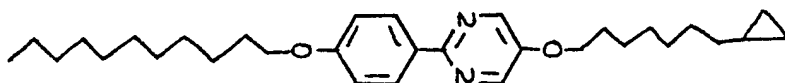
Phasenfolge: K 60 S_c 87,9 S_A 90,4 I

Beispiel 25

30

5-(7-Cyclopropyl-heptyl)oxy-2-(4-undecyloxy-phenyl)pyrimidin

35



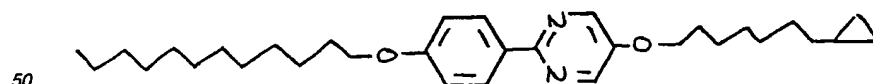
40

Phasenfolge: K 53,4 S_c 87,6 S_A 90,5 I

Beispiel 26

5-(7-Cyclopropyl-heptyl)oxy-2-(4-dodecyloxy-phenyl)pyrimidin

45



50

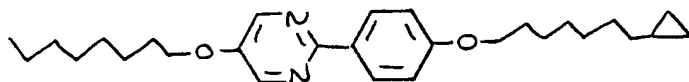
Phasenfolge: K 67,4 S_c 88,1 S_A 90,5 I

55

Beispiel 27

5-Octyloxy-2-[4-(7-cyclopropyl-heptyl)oxy-phenyl]pyrimidin

60



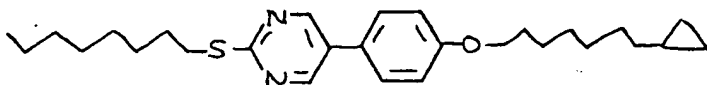
65

Phasenfolge: K 60 S_c 78,2 S_A 90 N 90,2 I

Beispiel 28

2-Octylthio-5-[4-(7-cyclopropyl-heptyl)oxy-phenyl]pyrimidin

5



10

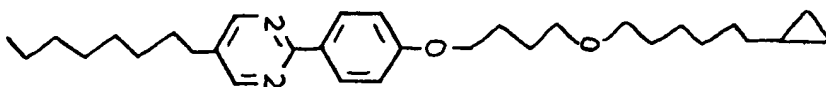
Phasenfolge: K [41 S₃ 42 S_c 55,5] 61,6 S_A 62,2 I

15

Beispiel 29

5-Octyl-2-[4-(11-cyclopropyl-5-oxa-undecyl)oxy-phenyl]pyrimidin

20



25

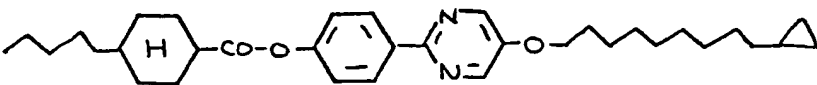
Phasenfolge: K [16 S₂ 25,6 N 31] 40,9 I

Beispiel 30

30

5-(9-Cyclopropyl-nonyl)oxy-2-[4-(trans-4-pentyl-cyclohexyl)carbonyloxy-phenyl]pyrimidin

35



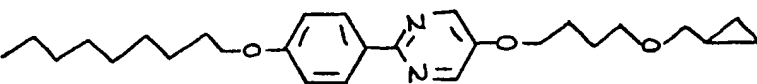
40

Phasenfolge: K [76 S₂ 84,3] 86,5 S_c 129,2 N 179 I

Beispiel 31

5-(6-Cyclopropyl-5-oxa-hexyl)oxy-2-(4-nonyloxy-phenyl)pyrimidin

45



50

Phasenfolge: K [58 S_c 58,4 N 72] 72,4 I

Beispiel 32

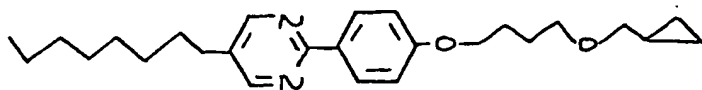
55

5-Octyl-2-[4-(6-cyclopropyl-5-oxa-hexyl)oxy-phenyl]pyrimidin

60

65

5

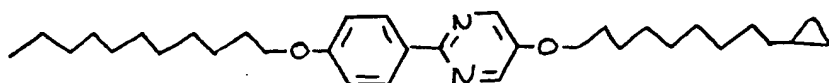


Phasenfolge: K [-4 S_c 22] 28,5 N 40,2 I

10 **Beispiel 33**

5-(9-Cyclopropyl-nonyl)oxy-2-(4-undecyloxy-phenyl)pyrimidin

15



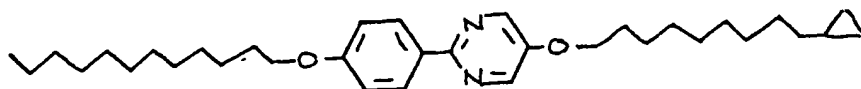
20

Phasenfolge: K 55 S_c 94,2 I

Beispiel 34

25 5-(9-Cyclopropyl-nonyl)oxy-2-(4-dodecyloxy-phenyl)pyrimidin

30



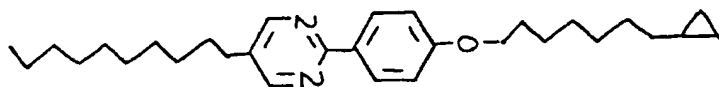
35

Phasenfolge: K 63 S_c 94,2 I

Beispiel 35

5-Decyl-2-[4-(7-cyclopropyl-heptyl)oxy-phenyl]pyrimidin

40



45

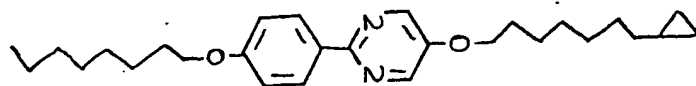
Phasenfolge: K 40,3 S_c 61 S_A 66,2 I

Beispiel 36

50

5-(7-Cyclopropyl-heptyl)oxy-2-(4-octyloxy-phenyl)pyrimidin

55



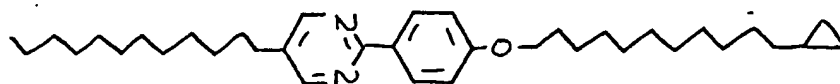
60

Phasenfolge: K 56,5 S_c 89,1 S_A 91,6 I

Beispiel 37

65

5-Dodecyl-2-[4-(11-cyclopropyl-undecyl)oxy-phenyl]pyrimidin



5

Phasenfolge: K 72 S_c 95,3 I

10

Beispiel 38

5-Decyl-2-[4-(11-cyclopropyl-undecyl)oxy-phenyl]pyrimidin

15



20

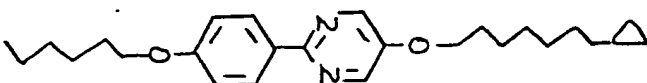
Phasenfolge: K 51,7 S_c 65,6 S_A 67,3 I

Beispiel 39

25

5-(7-Cyclopropyl-heptyl)oxy-2-(4-hexyloxy-phenyl)pyrimidin

30



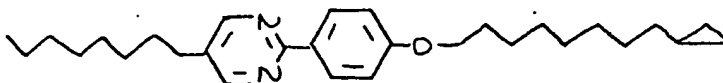
35

Phasenfolge: K 51,8 S_c 86,5 S_A 89,6 N 89,8 I

Beispiel 40

5-Octyl-2-[4-(8-cyclopropyl-octyl)oxy-phenyl]pyrimidin

40



45

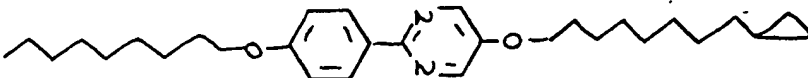
Phasenfolge: K 35 S_c 51,5 S_A 55,5 N 61,2 I

50

Beispiel 41

5-(8-Cyclopropyl-octyl)oxy-2-(4-nonyloxy-phenyl)pyrimidin

55



60

Phasenfolge: K 56,2 S_c 91,8 S_A 93 I

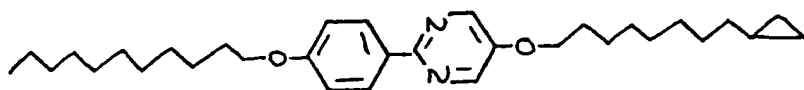
65

Beispiel 42

5-(8-Cyclopropyl-octyl)oxy-2-(4-undecyloxy-phenyl)pyrimidin

5

10



Phasenfolge: K 53,6 S_c 92,3 S_A 93,1 I

Beispiel 43

15

5-(8-Cyclopropyl-octyl)oxy-2-(4-dodecyloxy-phenyl)pyrimidin

20



25

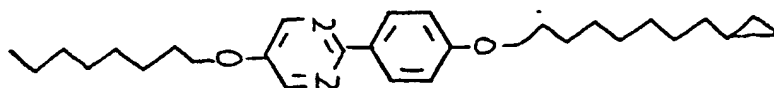
Phasenfolge: K 54,9 S_c 92,3 S_A 93 I

Beispiel 44

30

5-Octyloxy-2-[4-(8-cyclopropyl-octyl)oxy-phenyl]pyrimidin

35



Phasenfolge: K 51 S_c 79,2 S_A 91 N 91,6 I

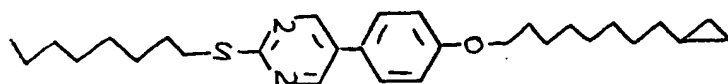
40

Beispiel 45

2-Octylthio-5-[4-(8-cyclopropyl-octyl)oxy-phenyl]pyrimidin

45

50



Phasenfolge: K [42,2 S_c 59,5 S_A 62,5] 64,7 I

Beispiel 46

55

5-(8-Cyclopropyl-octyl)oxy-2-(4-hexyloxy-phenyl)pyrimidin

60

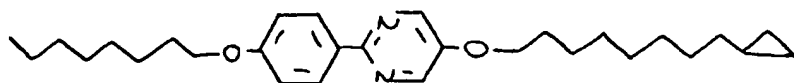


65

Phasenfolge: K 54,1 S_c 88,2 S_A 90,8 I

Beispiel 47

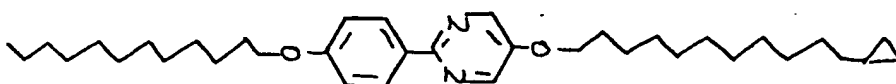
5-(8-Cyclopropyl-octyl)oxy-2-(4-octyloxy-phenyl)pyrimidin



Phasenfolge: K 56,4 S_c 91,7 S_A 92,9 I

Beispiel 48

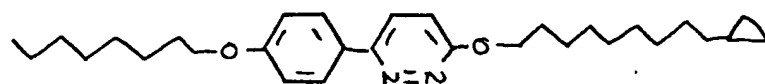
5-(11-Cyclopropyl-undecyl)oxy-2-(4-dodecyloxy-phenyl)pyrimidin



Phasenfolge: K 54,6 S_c 73,8 I

Beispiel 49

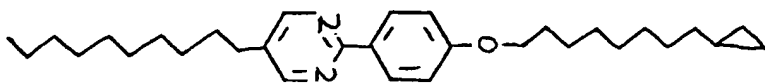
3-(9-Cyclopropyl-nonyl)oxy-6-(4-octyloxy-phenyl)pyridazin



Phasenfolge: K [82 S_c 95,7] 100 I

Beispiel 50

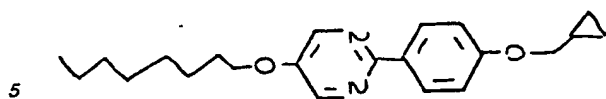
5-Decyl-2-[4-(8-cyclopropyl-octyl)oxy-phenyl]pyrimidin



Phasenfolge: K 42,3 S_c 62,5 S_A 67,2 I

Beispiel 51

5-Octyloxy-2-[4-(cyclopropylmethyl)oxy-phenyl]pyrimidin



Phasenfolge: K 59 S_c 62,8 S_A 72,9 N 73,6 I

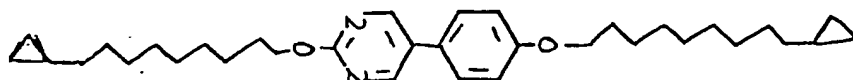
10

Beispiel 52

2-(9-Cyclopropyl-nonyl)oxy-5-[4-(9-cyclopropyl-nonyloxy)phenyl]pyrimidin

15

20



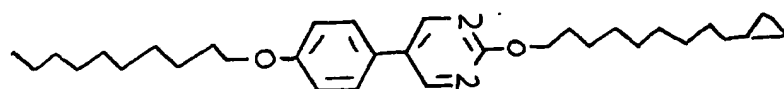
Phasenfolge: K [79,3 S_c 79,5] 89,4 I

25

Beispiel 53

2-(9-Cyclopropyl-nonyl)oxy-5-(4-decyloxyphenyl)pyrimidin

30



35

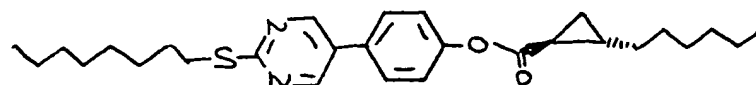
Phasenfolge: K [70 S₃ 70,55 S_c 84 S_A 87,6] 88 I

Beispiel 54

40

trans-2-Hexyl-cyclopropanecarbonsäure-[4-(2-octylthiopyrimidin-5-yl)]phenyl-ester

45



Phasenfolge: K 40,5 I

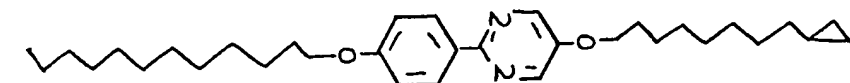
50

Beispiel 55

5-(8-Cyclopropyl-octyl)oxy-2-(4-decyloxy-phenyl)pyrimidin

55

60

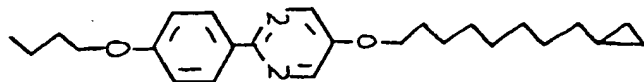


Phasenfolge: K 58,5 S_c 91,6 S_A 92 I

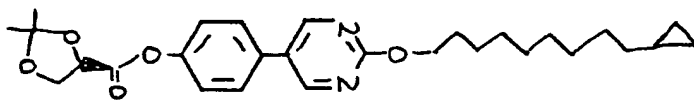
65

Beispiel 56

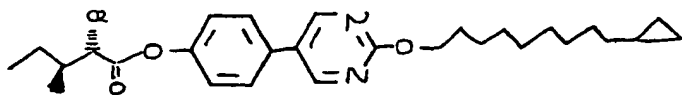
5-(8-Cyclopropyl-octyl)oxy-2-[4-butoxy-phenyl]pyrimidin

Phasenfolge: K 55,4 S_c 81 S_A 87,8 l**Beispiel 57**

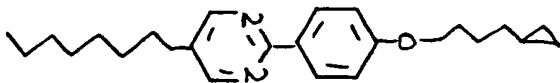
(R)-[4-<2-(9-Cyclopropyl-nonyl)oxy-pyrimidin-5-yl >]phenyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4-carbonsäureester

Phasenfolge: K 84 l $[\alpha]_D^{20}$: + 5,46 (C= 2, CH₂Cl₂)**Beispiel 58**

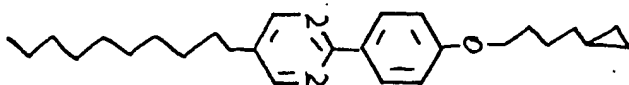
(2S,3S)-[4-<2-(9-Cyclopropyl-nonyl)oxy-pyrimidin-5-yl >]phenyl-2-chlor-3-methyl-pentanoat

Phasenfolge: K 81 l $[\alpha]_D^{20}$: + 1,2 (C=2, CH₂Cl₂)**Beispiel 59**

5-Octyl-2-[4-(4-cyclopropyl-butyl)oxy-phenyl]pyrimidin

Phasenfolge: K [16 S_c 37 S_A 43,6] 45 N 56 l**Beispiel 60**

5-Decyl-2-[4-(4-cyclopropyl-butyl)oxy-phenyl]pyrimidin



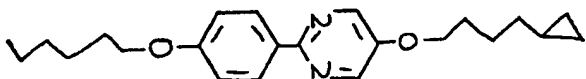
5

Phasenfolge: K [47 S_c 48] 64 N 88 I

Beispiel 61

5-(4-Cyclopropyl-butyl)oxy-2-(4-hexyloxy-phenyl)pyrimidin

15



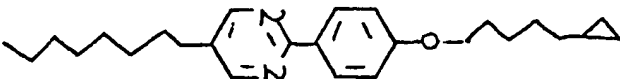
20

Phasenfolge: K [47 S_c 48] 64 N 88 I

Beispiel 62

5-Octyl-2-[4-(5-cyclopropyl-pentyl)oxy-phenyl]pyrimidin

30



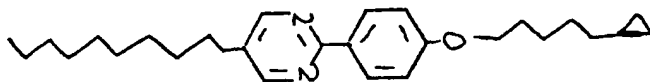
35

Phasenfolge: K [18 S_c 34] 38 S_A 51 N 54 I

Beispiel 63

5-Decyl-2-[4-(5-cyclopropyl-pentyl)oxy-phenyl]pyrimidin

40



45

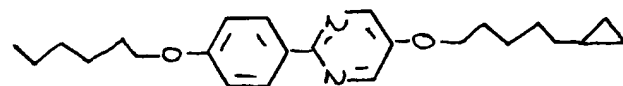
Phasenfolge: K 48 S_c 53 S_A 62 I

Beispiel 64

50

5-(5-Cyclopropyl-pentyl)oxy-2-(4-hexyloxy-phenyl)pyrimidin

55



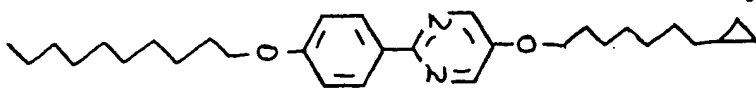
60

Phasenfolge: K 53 S_c 73 S_A 75 N 86 I

Beispiel 65

65

5-(7-Cyclopropyl-heptyl)oxy-2-(4-decyloxy-phenyl)pyrimidin



5

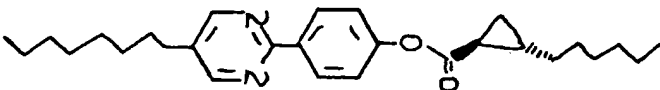
Phasenfolge: K 55,7 S_c 90 S_A 92,5 I

10

Beispiel 66

trans-2-Hexyl-cyclopropylcarbonsäure-[4-(5-octyl-pyrimidin-2-yl)]phenyl-ester

15



20

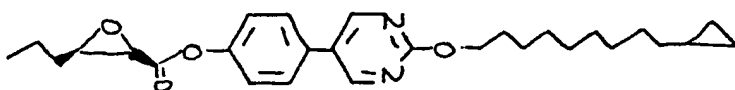
Phasenfolge: K 44 I

Beispiel 67

25

(2R,3R)-3-Propyl-oxiran-2-carbonsäure-[4-<2-(9-cyclopropynonyl)oxy-pyrimidin-5-yl>]phenyl-ester

30

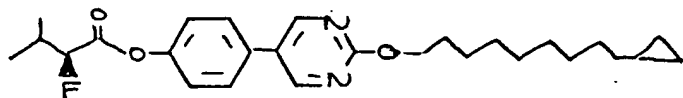


35

Phasenfolge: K 75 I $[\alpha]_D^{20}$: - 9,6 (c=2, CH₂Cl₂)**Beispiel 68**

(2S)-2-Fluor-3-methyl-butansäure-[4-<2-(9-cyclopropynonyloxy)-pyrimidin-5-yl>]phenyl-ester

40



45

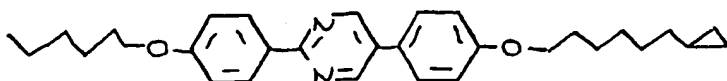
Phasenfolge: X [63 S_A 64] 78 I $[\alpha]_D^{20}$: - 1,0 (c=2, CH₂Cl₂)

50

Beispiel 69

2-(4-Hexyloxy-phenyl)-5-[4-(6-cyclopropyl-hexyloxy)phenyl]pyrimidin

55



60

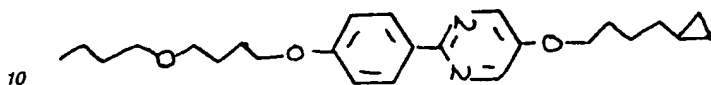
Phasenfolge: X [77 S₄ 103] 110 S₃ 129 S_c 189 S_A 198 I

65

Beispiel 70

5-(4-Cyclopropyl-butyloxy)-2-[4-(5-oxa-nonyloxy)phenyl]pyrimidin

5



Phasenfolge: K 42 S_c 45 S_A 47 N 64 I

Beispiel 71

5-(5-Cyclopropyl-pentyloxy)-2-[4-(5-oxa-nonyloxy)phenyl]pyrimidin

20



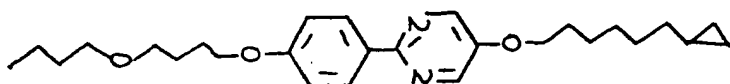
25

Phasenfolge: X 39 S_c 63 S_A 65 N 67 I

Beispiel 72

30 5-(6-Cyclopropyl-hexyloxy)-2-[4-(5-oxa-nonyloxy)phenyl]pyrimidin

35



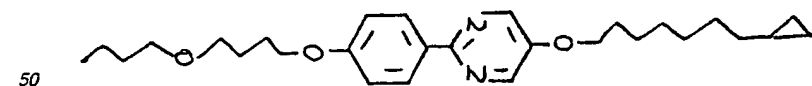
40

Phasenfolge: X 46 S_c 66 S_A 67 N 69 I

Beispiel 73

45 5-(7-Cyclopropyl-heptyloxy)-2-[4-(5-oxa-nonyloxy)phenyl]pyrimidin

45



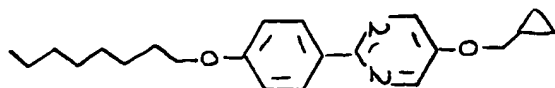
50

Phasenfolge: K 43 S_c 73 I

Beispiel 74

55 5-Cyclopropylmethoxy-2-(4-octyloxyphenyl)pyrimidin

60



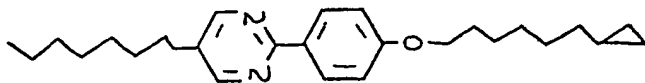
65

Phasenfolge: K 63 N 64 I

Beispiel 75

5-Octyl-2-[4-(6-cyclopropyl-hexyloxy)phenyl]pyrimidin

5



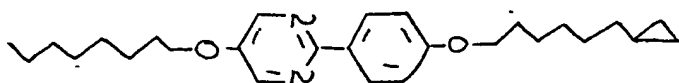
10

Phasenfolge: K 37 S_c 46 S_A 50 N 59 I

Beispiel 76

5-Octyloxy-2-[4-(6-cyclopropyl-hexyloxy)phenyl]pyrimidin

15



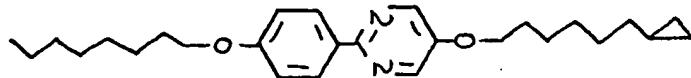
20

Phasenfolge: K 56 S_c 80 S_A 88 N 91 I

Beispiel 77

5-(6-Cyclopropyl-hexyloxy)-2-(4-octyloxyphenyl)pyrimidin

25



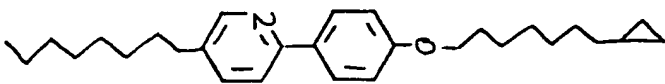
35

Phasenfolge: K 56 S_c 78 S_A 84 N 89 I

Beispiel 78

2-[4-(7-Cyclopropyl-heptyloxy)phenyl]-5-octyl-pyridin

40



50

Phasenfolge: K 49 S₂ 63 S_c 72 I

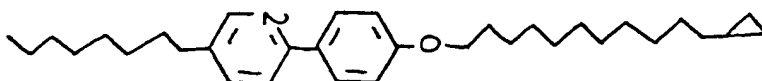
Beispiel 79

2-[4-(11-Cyclopropyl-undecyloxy)phenyl]-5-octyl-pyridin

55

60

65



Phasenfolge: K 57 S₂ 63 S_c 72 I

Beispiel 80

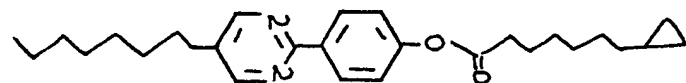
2-(trans-4-Pentyl-cyclohexyl)-5-[4-(11-cyclopropyl-undecyloxy)phenyl]-1,3,4-thiadiazol



Phasenfolge: K 111 S_c 113 S_A 156 N 157 I

Beispiel 81

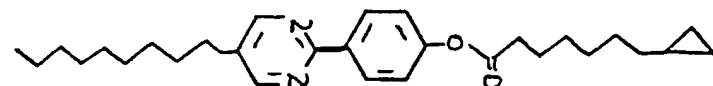
7-Cyclopropyl-heptansäure-[4-(5-octyl-pyrimidin-2-yl)]phenylester



Phasenfolge: K [36 S_c 40,5 S_A 44 N 46] 51 I

Beispiel 82

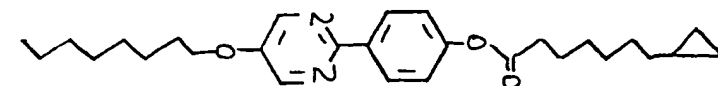
7-Cyclopropyl-heptansäure-[4-(5-decyl-pyrimidin-2-yl)]phenylester



Phasenfolge: K 48 S_c 57 I

Beispiel 83

7-Cyclopropyl-heptansäure-[4-(5-octyloxy-pyrimidin-2-yl)]phenyl-ester



Phasenfolge: K 62 S_c 77 S_A 84 N 84,3 I

Anwendungsbeispiel 1

Eine Mischung bestehend aus 55 mol-% Verbindung nach Beispiel 6 und 45 mol-% Verbindung nach Beispiel 3 zeigt die Phasenfolge K 31 S_c 58 S_A 64 I

Anwendungsbeispiel 2

Eine Mischung bestehend aus 67 mol-% Verbindung nach Beispiel 6 und 33 mol-% Verbindung nach Beispiel 11 zeigt die Phasenfolge K 35 S_c 74 S_A 78 I

Anwendungsbeispiel 3

Eine Mischung bestehend aus 20 mol-% der Verbindung nach Beispiel 6, 25,15 mol-% (der jeweils bekannten Mischungskomponente) 5-Octyloxy-2-(4-decyloxy-phenyl)pyrimidin, 11 mol-% 5-Octyloxy-2-(4-octyloxy-phenyl)pyrimidin, 20 mol-% 5-Octyloxy-2-(4-hexyloxy-phenyl)pyrimidin und 23,85 mol-% 5-Octyloxy-2-(4-butyloxy-phenyl)pyrimidin zeigt die Phasenfolge K 11,5 S_c 72 S_A 88 N 90 I.

Anwendungsbeispiel 4

Eine Mischung aus 60 mol-% Verbindung nach Beispiel 56 und 40 mol-% Verbindung nach Beispiel 55 zeigt die Phasenfolge K 34 S_c 82 S_A 90 I.

Anwendungsbeispiel 5

Eine Mischung aus 62 mol-% Verbindung nach Beispiel 43 und 38 mol-% Verbindung nach Beispiel 37 zeigt die Phasenfolge K 48 S_c 93 I.

Anwendungsbeispiel 6

Eine Mischung aus 57 mol-% Verbindung nach Beispiel 43 und 43 mol-% Verbindung nach Beispiel 65 zeigt die Phasenfolge K 36 S_c 90 S_A 92 I.

Anwendungsbeispiel 7

Eine Mischung aus 60 mol-% Verbindung nach Beispiel 27 und 40 mol-% Verbindung nach Beispiel 47 zeigt die Phasenfolge K 73 S_c 85 S_A 91 I.

Anwendungsbeispiel 8

Eine Mischung aus 45 mol-% Verbindung nach Beispiel 24 und 55 mol-% Verbindung nach Beispiel 71 zeigt die Phasenfolge K 25 S_c 70 S_A 77 N 79 I.

Anwendungsbeispiel 9

Eine Mischung aus 30 mol-% Verbindung nach Beispiel 65 und 70 mol-% Verbindung nach Beispiel 71 zeigt die Phasenfolge K 25 S_c 70 S_A 73 N 75 I.

Anwendungsbeispiel 10

Eine Mischung aus 40 mol-% Verbindung nach Beispiel 76 und 60 mol-% Verbindung nach Beispiel 56 zeigt die Phasenfolge K 35 S_c 81 S_A 90 I.

Anwendungsbeispiel 11

Eine Mischung aus 65 mol-% Verbindung nach Beispiel 71 und 35 mol-% Verbindung nach Beispiel 56 zeigt die Phasenfolge K 17 S_c 69 S_A 73 N 74 I.

Die Anwendungsbeispiele 10 und 11 weisen gegenüber einer Vergleichsmischung (binäre Mischung mit Verbindungen vergleichbarer Kettenlängen ohne Cyclopropyl-Rest) aus 40 mol-% 5-Octyloxy-2-(4-octyloxy-phenyl)pyrimidin und 60 mol-% 5-Octyloxy-2-(4-decyloxy-phenyl)pyrimidin mit der Phasenfolge K 39 S_c 90 S_A 98 N 100 I sowohl einen niedrigeren Schmelzpunkt als auch eine größere Schmelzpunktdepression auf.

Anwendungsbeispiel 12

Eine Mischung aus 50 mol-% 5-Dodecyloxy-2-(4-octyloxy-phenyl)pyrimidin und 50 mol-% der Verbindung nach Beispiel 24 weist die Phasenfolge K 33 S_c 96 I auf. Gegenüber den Vergleichsmischungen (binäre Mischungen vergleichbarer Kettenlängen ohne Cyclopropyl-Rest) aus 39 mol-% 5-Decyloxy-2-(4-octyloxy-phenyl)pyrimidin und 61 mol-% 5-Octyloxy-2-(4-decyloxy-phenyl)pyrimidin mit der Phasenfolge K 39 S_c 94 S_A 100 I oder aus 60 mol-% 5-Octyloxy-2-(4-decyloxy-phenyl)pyrimidin und 40 mol-% 5-Octyloxy-2-(4-dodecyloxy-phenyl)pyrimidin mit der Phasenfolge K 40 S_c 86 S_A 97 I sowohl einen niedrigeren Schmelzpunkt als auch eine größere Schmelzpunktdepression auf.

Anwendungsbeispiel 13

Eine Mischung aus
30 mol-% 5-Octyloxy-2-(4-ethyloxy-phenyl)pyrimidin
6 mol-% 5-Dodecyloxy-2-(4-butyloxy-phenyl)pyrimidin
15 mol-% Verbindung nach Beispiel 24
19 mol-% Verbindung nach Beispiel 71
20 mol-% Verbindung nach Beispiel 56
10 mol-% Verbindung nach Beispiel 43
weist die Phasenfolge K 8 S_c 68 S_A 85 N 87 auf.

Anwendungsbeispiel 14

Eine ferroelektrische Multikomponentenmischung die 10 mol-% der Verbindung nach Beispiel 62 in *Felix 001*) enthält, weist folgende Phasenfolge auf K -5 S $\frac{72}{\text{S}}$ $\frac{78}{\text{N}}$ 93 I .

*) (C. Escher, H.-R. Dübal, W. Hemmerling, I. Müller, D. Ohlendorf und R. Wingen, vorgetragen auf "1st International Symposium on Ferroelectric Liquid Crystals, Arcachon, Bordeaux-France, 21.-23. Sept. 1987", handelsübliche Mischung der Hoechst Aktiengesellschaft mit der Phasenfolge K -7 S $\frac{79}{\text{S}}$ $\frac{83}{\text{N}}$ 99 I)

Die Mischung ist nach konventionellen Methoden gut orientierbar und ist bistabil. Bei 25°C zeigt die Mischung eine spontane Polarisierung von -5,8 nC/cm² und weist folgende Schaltzeiten auf:

$\tau_{0-90} = 213 \mu\text{s}$

$\tau_{10-90} = 90 \mu\text{s}$

Die Viskosität der Mischung liegt bei 65 mPas und der doppelte effektive Tiltwinkel ist 18°.

Anwendungsbeispiel 15

Eine ferroelektrische Mischung aus 85,5 mol-% der Mischung aus Anwendungsbeispiel 13 mit 9,5 mol-% trans-4-Pentyl-cyclohexancarbonsäure-[4-(5-decyl-pyrimidin-2-yl)]phenyl-ester und 5 mol-% 4-[2-((S)-7-Methyl-nonyloxy)pyrimidin-5-yl]-phenyl-(2S,3S)-2-chlor-3-methyl-pentansäureester weist die Phasenfolge K 5 S $\frac{72}{\text{S}}$ $\frac{83}{\text{N}}$ 88 I auf.

Die Mischung ist nach konventionellen Methoden gut orientierbar und ist bistabil. Bei 25°C zeigt die Mischung eine spontane Polarisierung von -8,2 nC/cm² und weist folgende Schaltzeiten auf:

$\tau_{0-90} = 139 \mu\text{s}$

$\tau_{10-90} = 66 \mu\text{s}$

Die Viskosität der Mischung liegt bei 280 mPas und der doppelte effektive Tiltwinkel beträgt 17°.

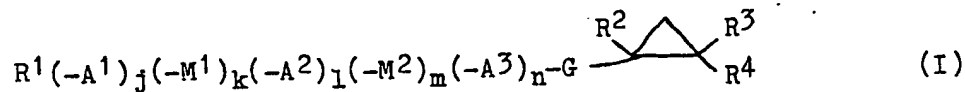
25

Patentansprüche

30

1. Flüssigkristalline Cyclopropylalkyl- oder -alkenyl-Heterocyclen der allgemeinen Formel (I)

35



40

in der bedeuten:

R¹ geradkettiges oder verzweigtes (mit oder ohne asymmetrisches C-Atom) Alkyl oder Alkenyl mit 2 bis 16 C-Atomen, wobei auch eine oder zwei nicht-benachbarte -CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -CO-, -CO-O-, -O-CO- oder -O-CO-O-ersetzt sein können und wobei auch H durch F ersetzt sein kann, oder einer der nachfolgenden Reste

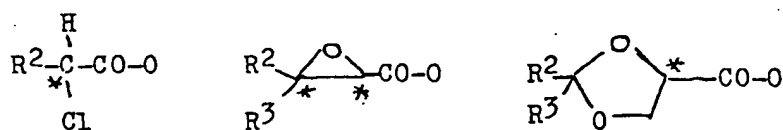
45

50

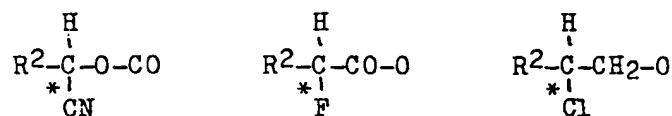
55

60

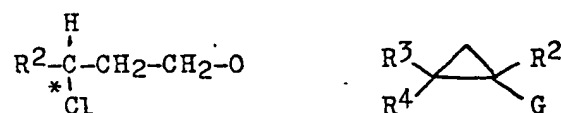
65



5



10



20

A¹, A², A³ gleich oder verschieden 1,4-Phenylen, trans-1,4-Cyclohexylen, Pyrazin-2,5-diyl, Pyridazin-3,6-diyl, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, (1,3,4)-Thiadiazol-2,5-diyl

M¹, M² gleich oder verschieden CO-O, O-CO, CO-S, S-CO, CH₂-O, O-CH₂

25

G geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 16 C-Atomen oder Alkenyl mit 2 bis 16 C-Atomen, bei dem auch eine oder zwei nicht-benachbarte -CH₂-Gruppen durch -O-, -S-, -O-CO-, -CO-O-, -S-CO- oder -CO-S- ersetzt sein können

R², R³, R⁴ H oder geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1 bis 16 oder Alkenyl mit 2 bis 16 C-Atomen, bei dem auch eine -CH₂-Gruppe durch -O-, -CO-O- oder -O-CO- ersetzt sein kann

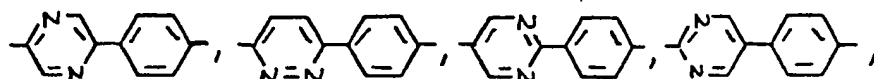
30

j, k, l, m, n Null oder 1

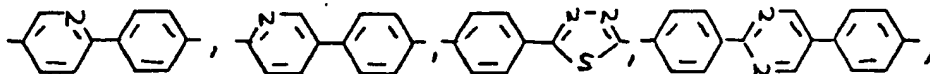
mit folgenden Maßgaben: a) j+l+n=2 oder 3, b) eine der Gruppierungen A¹, A², A³ ist nicht 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen und c) wenn R²=H sind R³ und R⁴ nicht gleichzeitig CH₃ und G ist nicht CO-O-CH₂, O-CO oder OCH₂.

2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in der allgemeinen Formel (I) die Gruppierung (-A¹)_j(-M¹)_k(-A²)_l(-M²)_m(-A³)_n bedeutet:

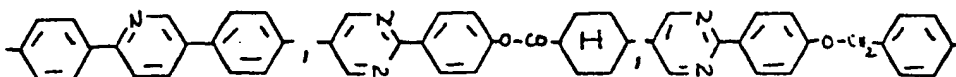
35



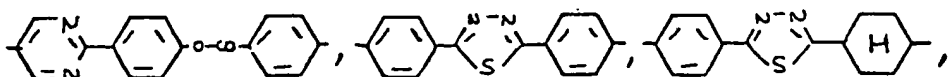
40



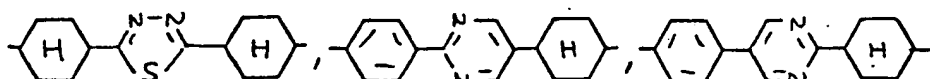
45



50



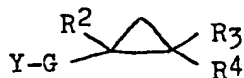
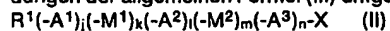
55



60

65

3. Verfahren zur Herstellung der Cyclopropylalkyl- oder -alkenyl-Heterocyclen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß mesogene monofunktionell-reaktionsfähige Grundkörper der allgemeinen Formel (II) mit monofunktionell-reaktionsfähigen Cyclopropylalkyl-Verbindungen der allgemeinen Formel (III) umgesetzt werden,



(III)

wobei X=OH, O-Alkali, COOH oder COO-Alkali und Y bei der Reaktion abgehende Substituenten wie H, OH, Alkali, Halogen, Toluolsulfonyloxy oder Methylsulfonyloxy bedeuten.

4. Verwendung der Cyclopropylalkyl- oder -alkenyl-Heterocyclen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1 oder 2 als Komponente in Flüssigkristallmischungen.

5. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung nematisch, insbesondere chiral-nematisch ist.

6. Verwendung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Flüssigkristallmischung smektisch, insbesondere chiral-smektisch, bevorzugt ferroelektrisch ist.

7. Flüssigkristalline Mischung enthaltend mindestens einen Cyclopropylalkyl- oder -alkenyl-Heterocyclen der allgemeinen Formel (I) nach Anspruch 1 oder 2.

8. Elektrooptisches Bauteil enthaltend eine flüssigkristalline Mischung nach Anspruch 7.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

This Page Blank (uspto)